

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

EXPRESS MAIL NO. EL903019195US

Applicant : Beom-Wook Lee, et al.
Application No. : N/A
Filed : March 7, 2002
Title : CHEMICALLY AMPLIFIED NEGATIVE
PHOTORESIST, AND PHOTORESIST COMPOSITION

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 47769/DBP/Y35



#3
D.G.
7-16-02

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
March 7, 2002

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean patent Application No. 2001-17601, which was filed on April 3, 2001, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By *D. Bruce Prout*
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam

Enclosure: Certified copy of patent application

J1046 U.S. PTO
10/092846
03/07/02



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 17601 호
Application Number PATENT-2001-0017601

출원년월일 : 2001년 04월 03일
Date of Application APR 03, 2001

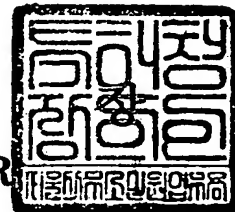
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2002 년 02 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER





919980001340



10111010000000000000

방식 심사 관	담	당	심	사	관

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0002

【제출일자】 2001.04.03

【발명의 국문명칭】 화학증폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체, 중합체 및
포토레지스트 조성물

【발명의 영문명칭】 MONOMER, POLYMER FOR CHEMICAL AMPLIFICATION NEGATIVE
PHOTORESIST AND PHOTORESIST COMPOSITION

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 김은진

【대리인코드】 9-1998-000134-0

【포괄위임등록번호】 2000-041944-2

【대리인】

【성명】 김원호

【대리인코드】 9-1998-000023-8

【포괄위임등록번호】 1999-065833-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 이범욱

【성명의 영문표기】 LEE, Beom Wook

【주민등록번호】 651001-1023611

【우편번호】 437-070

【주소】 경기도 의왕시 오전동 성원이화아파트 201동 701호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 임익철

【성명의 영문표기】 LIM, Ik Chul

【주민등록번호】 540207-1229923

【우편번호】 442-370

【주소】 경기도 수원시 팔달구 매탄동 삼성2차아파트 6동 602호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 유승준

【성명의 영문표기】 YOO, Seung Joon

【주민등록번호】 660323-1017519

【우편번호】 442-815

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 1054-3

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

김은진 (인)

대리인

김원호 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 22 면 22,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 51,000 원

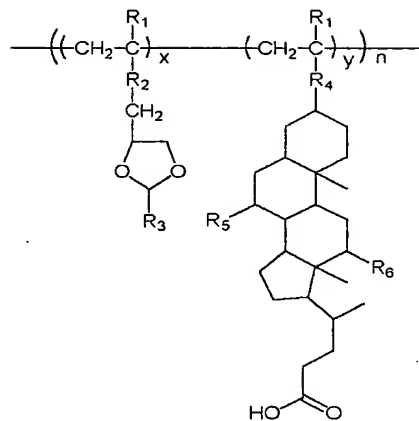
【첨부서류】 1. 요약서· 명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 화학증폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체, 중합체 및 포토레지스트 조성물에 관한 것으로서, 상기 중합체 중 대표적인 중합체는 하기 화학식 1의 화합물이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R₁은 H 또는 CH₃이며,

R₂는 (R)_a(CH₂)_βR' 또는 (R)_a((CH₂)_mO)_γR'(여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또는 OCO₂이고, R'은 O, CO₂ 또는 OCO₂이고, a는 0 또는 1이며, β는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, γ는 1 내지 5임)이고,

R₃는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

R_4 는 $(R)_a (CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a ((CH_2)_m O)_y R^+$ (여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또는 OCO₂이고, R⁺은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5)이며,

R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH이며,

x와 y는 각 단량체의 몰비율이고, x와 y는 각각 0.1~0.9의 값을 가지며, x+y는 1이며,

n은 고분자 중합도로서 2~100000의 값을 갖는다.)

【색인어】

화확중폭형, 네가티브, 포토레지스트, 아세탈

【명세서】

【발명의 명칭】

화학증폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체, 중합체 및 포토레지스트 조성물{MONOMER, POLYMER FOR CHEMICAL AMPLIFICATION NEGATIVE PHOTORESIST AND PHOTORESIST COMPOSITION}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술 분야 및 그 분야의 종래 기술】

[산업상 이용 분야]

본 발명은 화학증폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체, 중합체 및 포토레지스트 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고해상도의 패턴을 얻을 수 있는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

[종래 기술]

액정표시장치 회로 또는 반도체 집적회로와 같이 회로 패턴을 형성하기 위해서 포토레지스트 조성물이 사용되고 있다. 종래의 포토레지스트 조성물은 미국 특허 제 3,666,473 호, 제 4,114,128 호, 제 4,173,470 호에 보고된 바와 같이 주로 알칼리 용해성 페놀-(또는 크레졸-) 포름알데히드 수지인 노볼락 수지와 감광 물질인 나프토퀴논디아지계 화합물로 이루어져 있다. 그러나 미세 회로 패턴이 요구되면서 미세 가공기술에 사용되는 광의 파장이 원자외선인 200~300nm으로 이동함에 따라 노볼락 수지-나프토퀴논디아조계 화합물은 이 광원 영역에서 광흡수가 너무

크고 저감도이기 때문에 사용할 수가 없어 효과적으로 사용할 수 있는 새로운 포토 레지스트 수지의 개발이 요구되고 있다.

새로운 포토레지스트 수지는 고감도, 고해상도, 내건식 에칭성 등의 여러 가지 요구 특성을 만족시켜야 하며, 이들 중 감도가 가장 중요한 점이며, 감도를 높이기 위한 방법으로 화학증폭(chemically amplification)의 개념이 도입되었다. 이 화학 증폭에서는 한번의 광화학적 반응에 의해 발생된 활성종이 탈보호, 가교반응과 같은 화학 반응들이 연속적으로 일어날 수 있도록 촉매로서 작용하여 이들 반응들의 총 양자 수율(quantum yield)이 초기 촉매 생성의 양자 수율보다 크게 증폭되어 고감도의 포토레지스트 특성을 갖게 한다. 이에 따라 반도체 제조의 리소그래피 공정에서 고감도 달성을 위하여 근래에 화학증폭형 포토레지스트 수지가 크게 각광을 받고 있다. 이 화학증폭형 포토레지스트 수지를 포함하는 조성물은 산에 민감하게 화학 반응을 할 수 있는 포토레지스트 수지, 광산 발생제(photoacid generator) 및 이들을 혼합시킬 수 있는 유기 용매를 포함한다.

포토레지스트 조성물의 작용 기전은, 노광 공정에서 광원을 받은 광산 발생제(photoacid generator)에서 산(protonic acid)이 형성되고, 이 산이 포토레지스트 수지의 산 촉매 반응을 야기한다. 이때, 포지티브(positive) 포토레지스트 조성물은 탈보호(deprotection) 반응이 일어나고, 네가티브(negative) 포토레지스트를 이용할 경우에는 가교 반응이 일어나게 된다. 이런 반응을 통해서 노광된 부분과 노광이 안된 부분의 현상액에 대한 용해도 차이를 갖게 하여 패턴을 형성하게 된다.

이러한 화학증폭형 포토레지스트 수지로는 t-부톡시카르보닐기로 보호된 폴리비닐페놀 수지-광산 발생제 화합물이 미국 특허 제 4,311,782 호, 제 4,405,708 호 및 제 4,491,628 호에 보고되어 있다. 그러나 t-부톡시카르보닐기로 보호된 폴리비닐페놀-수지 광산 발생제 화합물은 방향족 고리를 갖고 있어 현재 1기가비트 디램 이상의 반도체 칩을 개발하기 위해 사용되는 아르곤 플루오라이드 엑시머 레이저의 193nm 파장에서는 광흡수가 크고 저감도이므로 사용할 수 가 없다.

따라서 193nm에서 투과도가 높고 고행상도이면서 내건식 에칭성이 뛰어난 포토레지스트 수지를 개발하기 위해 지방족 고리 화합물을 이용한 화학증폭형 포토레지스트 수지가 등장하게 되었다. 이러한 포토레지스트 수지는 아크릴계 측쇄에 지방족 고리 화합물을 붙인 형태 또는 고분자에 지방족 고리 화합물을 용해 억제제로 첨가한 형태가 보고되었고 미국 특허 제 5,585,223 호, 제 5,691,111 호, 제 5,756,850 호에 기술되어 있다. 아크릴계가 아닌 노르보르넨계 단량체들과 말레산 무수물을 공중합시켜 고분자 주쇄에 지방족 고리 화합물을 갖게 한 형태도 보고되었고 미국 특허 제 6,028,153 호에 등록되어 있다. 광산 발생제를 이용한 화학증폭형 네가티브 포토레지스트의 경우 가교 반응을 일으키는 작용기로 에폭시기나 알콕시메틸아미드기 등을 이용한 방식에 의한 것이 미국 특허 제 6,106,998 호, 제 6,074,801 호, 제 5,955,241 호에 보고되어 있으나 현상시 부풀음 현상 등이 발생하여 해상도가 떨어지는 문제점을 갖고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 부풀

음 현상 등이 발생하지 않는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 중합체를 제조하기에 유용한 화학증폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체를 제공하는 것이다.

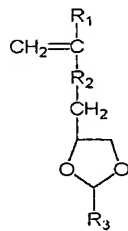
본 발명의 다른 목적은 상기 단량체를 이용하여 제조된 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 중합체를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 중합체를 포함하여 고해상도의 패턴을 형성할 수 있는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

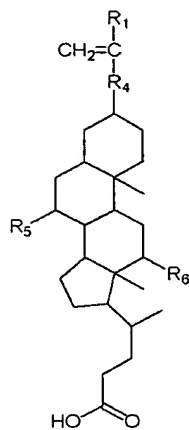
【발명의 구성 및 작용】

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 2 또는 3의 화학증폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체를 제공한다.

[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 2 내지 3에서,

R_1 은 H 또는 CH_3 이며,

R_2 는 $(R)_a (CH_2)_\beta R'$ 또는 $(R)_a ((CH_2)_m O)_\gamma R'$ (여기에서, R은 CO, CO_2 , O, OCO 또는 OCO_2 이고, R' 은 O, CO_2 또는 OCO_2 이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m 은 1 또는 2이고, γ 는 1 내지 5임)이고,

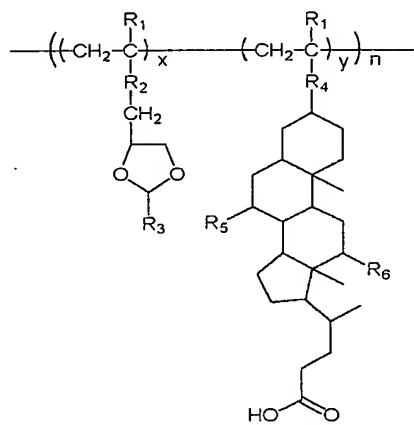
R_3 는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

R_4 는 $(R)_a (CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a ((CH_2)_m O)_\gamma R^+$ (여기에서, R은 CO, CO_2 , O, OCO 또는 OCO_2 이고, R^+ 은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m 은 1 또는 2이고, γ 는 1 내지 5)이며,

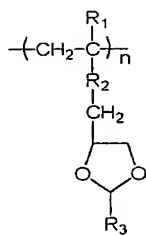
R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH이다.)

본 발명은 또한, 하기 화학식 1, 4 내지 8로부터 선택되는 화학중폭형 네가티브 포토레지스트 중합체를 제공한다. 상기 중합체는 하기 화학식 4 또는 5의 호모 중합체 또는 하기 화학식 1, 6 내지 8의 공중합체이다.

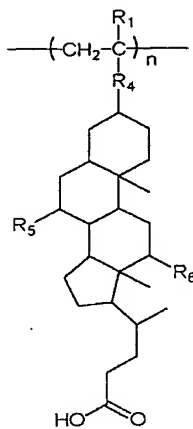
[화학식 1]



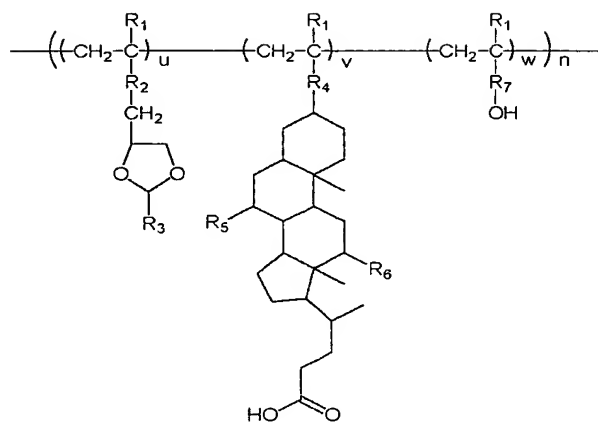
[화학식 4]



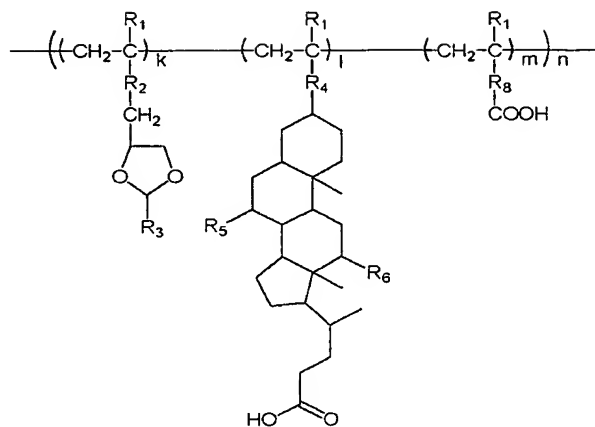
[화학식 5]



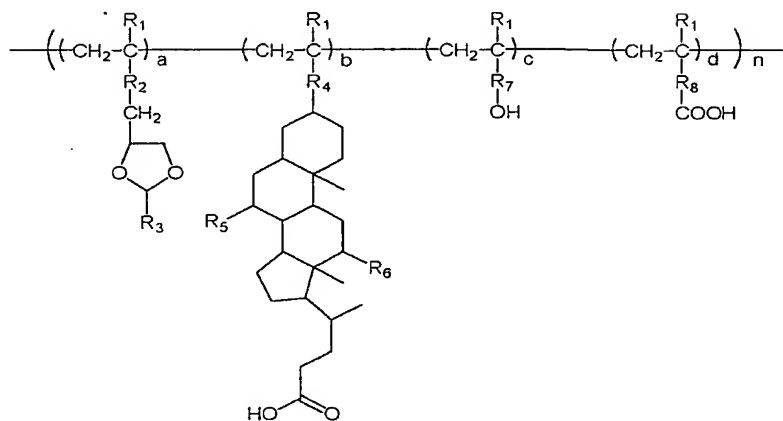
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 화학식 1, 4 내지 8에서,

R_1 은 H 또는 CH_3 이며,

R_2 는 $(R)_a (CH_2)_\beta R'$ 또는 $(R)_a ((CH_2)_m O)_\gamma R'$ (여기에서, R은 CO, CO_2 , O, OCO 또

는 OCO_2 이고, R' 은 O, CO_2 또는 OCO_2 이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고,

m은 1 또는 2이고, γ 는 1 내지 5임)이고,

R_3 는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

R_4 는 $(R)_a(CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_yR^+$ (여기에서, R 은 CO , CO_2 , O , OCO 또는 OCO_2 이고, R^+ 은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m 은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5)이며,

R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH 이며,

R_7 및 R_8 는 서로 동일하거나 독립적으로 $(R)_a(CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_yR^+$ (여기에서, R 은 CO , CO_2 , O , OCO 또는 OCO_2 이고, R^+ 은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m 은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5)이며,

x 와 y 는 각 단량체의 몰비율이며, x 와 y 는 각각 0.1 내지 0.9의 값을 가지며, $x+y$ 는 1이고,

u , v 및 w 는 각 단량체의 몰비율이며, u 는 0.1 내지 0.9, v 는 0.1 내지 0.9, w 는 0.01 내지 0.5, $u+v+w$ 는 1이고,

k , l 및 m 은 각 단량체의 몰비율이며, k 는 0.1 내지 0.9, l 은 0.1 내지 0.9, m 은 0.01 내지 0.5이고, $k + l + m$ 은 1이고,

a , b , c 및 d 는 각 단량체의 몰비율이며, a 는 0.1 내지 0.9, b 는 0.1 내지 0.9, c 는 0.01 내지 0.5, d 는 0.01 내지 0.5이고, $a + b + c + d$ 는 1이며,

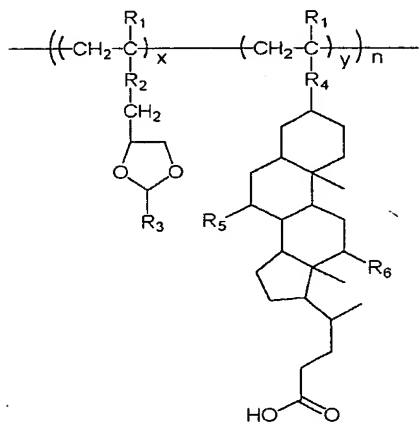
n은 각 고분자의 중합도로서 2~100000의 값을 갖는다.)

본 발명은 또한 상기 중합체 및 광산 발생제를 포함하는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명은 반도체 소자의 미세 회로 제조시 자외선이나 원자외선의 광원을 사용한 광 리소그래피 공정에 사용되는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물에 유용한 중합체에 관한 것이다. 상기 중합체 중 대표적인 중합체는 하기 화학식 1의 화합물이다.

[화학식 1]



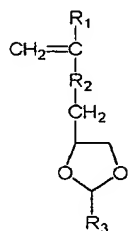
(상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , x , y 및 n 은 상기 정의와 동일하다.)

상기 화학식 1의 중합체에 포함된 아세탈기는 산의 존재 하에서 열을 가하면 가교 반응을 일으키는 자리(site) 역할을 하며, 상기 화학식 1의 스테로이드 유도체는 가교 반응에 참여하는 히드록실기의 제공과 다환 고리에 의한 내건식 에칭성

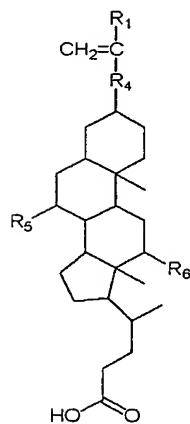
을 증가시키는 역할을 한다.

상기 화학식 1의 중합체는 하기 화학식 2와 3의 단량체를 중합하여 제조할 수 있다.

[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 2와 3에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 상기 정의와 동일하다)

상기 화학식 2는 아세탈기를 갖는 알코올과 비닐계 화합물을 반응시켜 제조하며, 이 아세탈은 알데히드류와 글리세롤을 반응시켜 제조한다. 제조 방법의 일 예를 설명하면, 알데히드류와 글리세롤을 공비점을 형성하는 석유 에테르, 벤젠 또는 톨루엔과 함께 파라톨루엔설폰산과 같은 산의 존재하에서 가열하여 환류 시켜가

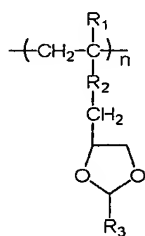
면서 물을 제거하면 아세탈기를 갖는 일차 알코올이 제조되고, 이 일차 알코올을 (메타)아크릴로일 클로라이드와 같은 비닐계 화합물과 반응시키면 아세탈기를 갖는 비닐계 단량체인 화학식 2의 단량체가 제조된다.

이 글리세롤로는 아세트알데히드, 이소부틸알데히드, 부틸알데히드, 2-메틸부틸알데히드, 2-에틸부틸알데히드, 발러알데히드(valeraldehyde), 이소발러알데히드, 3,3-디메틸부틸알데히드, 2-메틸발러알데히드, 2,3-디메틸발러알데히드를 사용할 수 있다. 상기 아세탈과 비닐계 화합물 반응 및 알데히드류와 글리세롤의 반응은 당해 분야에 널리 알려진 기술이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략한다.

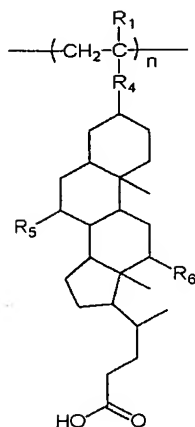
상기 화학식 2 또는 3의 단량체를 중합한 호모 중합체 또는 공중합체를 포토레지스트 중합체로 사용할 수 있으며, 호모 중합체를 사용할 경우는 두 종류의 호모 중합체를 혼합한 블랜드(blend)를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 호모 중합체는 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5의 화학식을 갖는다.

[화학식 4]



[화학식 5]

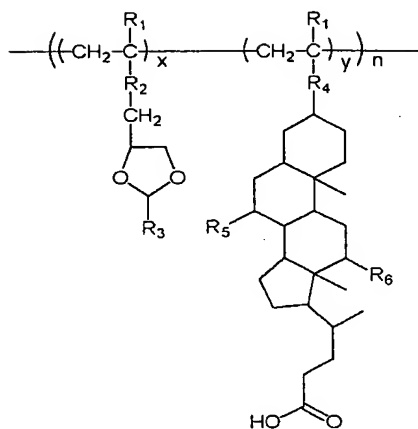


(상기 화학식 4와 5에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및 n 은 상기 정의와 동일하다)

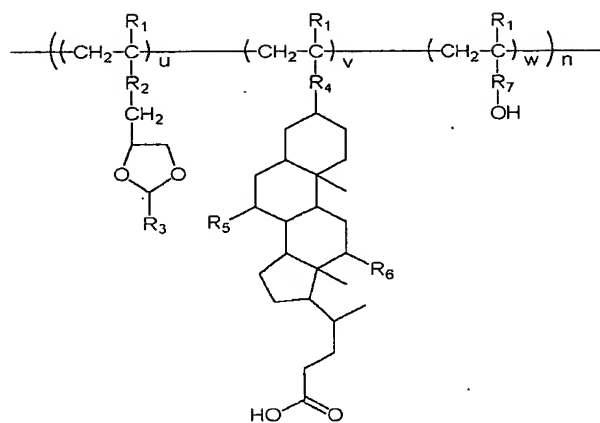
상기 화학식 4의 호모 중합체는 화학식 2의 단량체를 중합하여 제조할 수 있으며, 상기 화학식 5의 호모 중합체는 화학식 3의 단량체를 중합하여 제조할 수 있다. 본 명세서 중합 방법은 일반적으로 중합체를 제조할 수 있는 방법은 모두 사용할 수 있으며, 라디칼 중합 방법을 예로 들어 설명한다. 화학식 2의 단량체를 테트라히드로푸란 등의 용매에 용해하고 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 벤조일 퍼옥사이드등의 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 반응시키면 화학식 4의 중합체가 제조된다.

또한, 본 발명의 포토레지스트 중합체로는 하기 화학식 1, 6 내지 8로부터 선택되는 공중합체를 사용할 수 도 있다.

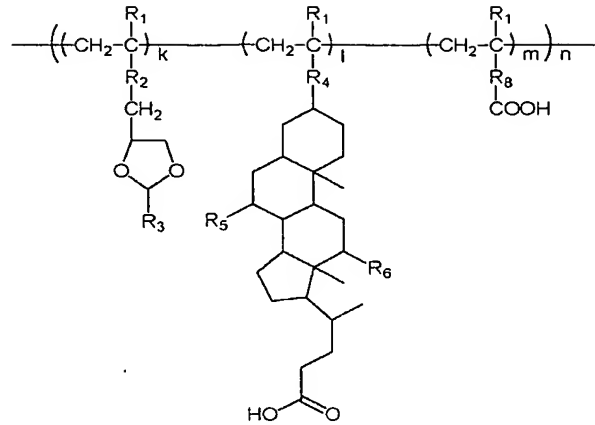
[화학식 1]



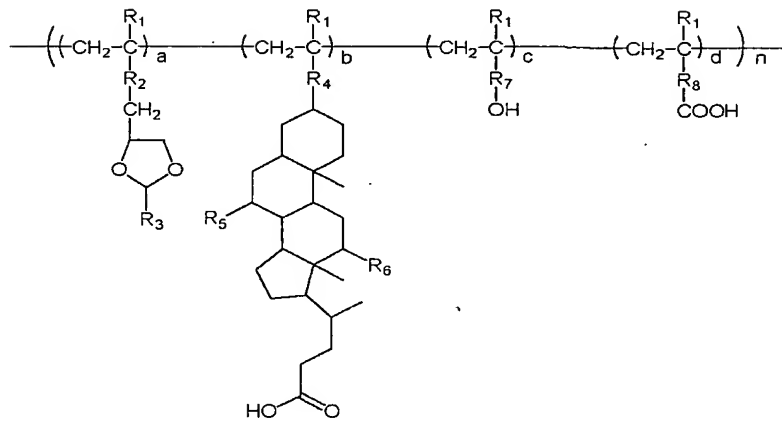
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



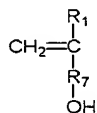
(상기 화학식 1, 6 내지 8에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , x , y , u , v ,

w , k , l , m , a , b , c , d 및 n 은 상기 정의와 동일하다.)

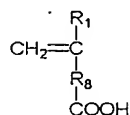
상기 화학식 1의 공중합체는 화학식 2의 단량체와 화학식 3의 단량체를 중합하여 제조된 이원 공중합체이고, 상기 화학식 6의 공중합체는 화학식 2의 단량체,

화학식 3의 단량체 및 분자 내 히드록실기를 갖는 하기 화학식 9의 단량체를 중합하여 제조된 삼원 공중합체이며, 상기 화학식 7의 공중합체는 화학식 2의 단량체와 화학식 3의 단량체와 분자 내 카르복실기를 갖는 하기 화학식 10의 단량체를 중합하여 제조된 삼원 공중합체이며, 상기 화학식 8의 공중합체는 화학식 2의 단량체, 화학식 3의 단량체, 분자내 히드록실기를 갖는 하기 화학식 9의 단량체와 분자내 카르복실산기를 갖는 하기 화학식 10의 단량체를 중합하여 제조된 사원 공중합체이다.

[화학식 9]



[화학식 10]



(상기 화학식 9와 10에서, R_1 , R_7 및 R_8 는 상기 정의와 동일하다)

이때, 화학식 9의 히드록실기를 갖는 단량체는 가교 반응도를 조절하며, 화학식 10의 카르복실기를 갖는 단량체는 감도 및 현상성 조절을 하는 역할을 한다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 상기 화학식 4의 단량체와 화학식 5의 단량체, 바람직하게는 이들의 블랜드(blend) 또는 화학식 1, 6 내지 8로부터 선택되는 중합체를 포토레지스트 수지로 포함하고, 광산 발생제(photoacid generator)를

포함한다. 본 발명의 포토레지스트 조성물에서 포토레지스트 수지인 중합체의 함량은 10 내지 20 중량%이고, 광산 발생제의 함량은 0.2 내지 1 중량%가 바람직하다. 중합체의 함량이 10 중량% 미만인 경우에는 막 두께가 너무 얇거나 막 형성이 제대로 되지 않고 20 중량%를 초과하는 경우에는 점도의 증가에 따른 균일한 막 형성이 어렵다. 광산 발생제의 경우 0.2 중량% 미만인 경우 산 발생량이 적어 가교가 충분히 일어나지 못하며 1 중량%를 초과하는 경우 광산 발생제 자체의 자외선 흡수량 증가에 의해 감도가 감소한다.

상기 광산 발생제는 광원으로부터 자외선 광을 받게 되면 산을 발생시키고, 이렇게 발생된 산에 의해 상기 중합체의 알코올기가 아세탈기를 공격하여 가교 반응을 일으키게 된다. 이러한 광산 발생제로는 광을 받으면 산을 발생시킬 수 있으면 되며 특별히 제한되지는 않으나, 그 예로는 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 디페닐파라-*t*-부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트 중에서 1종 또는 2종 이상의 황화염계 또는 오니움염계 화합물을 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 상기 포토레지스트 수지와 광산 발생제 및 유기 용매를 포함하고 있다. 이 유기 용매로는 시클로헥사논, 메틸 3-메

톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 또는 기타 통상의 유기 용매를 사용할 수 있다.

즉, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 산(acid)에 의해 가교 반응을 일으켜 현상액에 불용성을 갖으며, 산에 의한 가교 반응은 화학 증폭형으로 이루어져 고감도의 특성을 갖는다.

상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 방법은 먼저, 포토레지스트 수지와 광산 발생제를 유기 용매에 용해한 후, 선택적으로 필터로 여과하여 포토레지스트를 제조하고, 이 포토레지스트를 실리콘 웨이퍼에 도포한다. 도포하는 공정은 일반적인 코팅 공정은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 대표적인 예로 스핀 코팅법을 들 수 있다. 이어서 90 내지 150℃ 오븐 또는 열판에서 60 내지 120초간 전열처리(소프트 베이크(soft-bake))하고, 노광장치 또는 엑시머 레이저를 이용하여 노광한다. 노광된 웨이퍼를 90 내지 150℃ 오븐 또는 열판에서 60 내지 120초간 후열처리 공정(포스트 베이크(post-bake))을 거친다. 이어서, 후열처리된 웨이퍼를 현상액에 일정 시간 동안 침지하여 포토레지스트 패턴을 형성한다. 상기 현상액으로는 테트라메틸암모늄수용액, 수산화칼륨 수용액, 탄산칼슘 수용액, 탄산칼륨 수용액, 인산나트륨 수용액, 규산나트륨 수용액, 암모니아 수 또는 수성아민 용액의 알칼리 수용액을 단독 또는 두가지 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

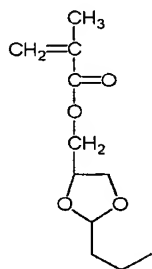
이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1) 아세탈기를 갖는 비닐계 단량체 합성

부틸알데히드 14.4g(0.2몰), 글리세롤 24g(0.26몰)과 파라톨루엔술폰산 0.3g을 250ml 플라스크에 석유 에테르 60g과 함께 혼합하였다. 이 플라스크에 Dean-Stark 장치(Dean Stark)를 설치하고 90℃에서 6시간 동안 환류시켜 반응을 완결시킨 후, 물과 에테르를 이용하여 반응물을 추출하였다. 얻어진 추출물을 분별 증류하여 순수한 아세탈기를 갖는 일차 알콜 화합물(FW=146.19)을 23.1g(수율 79%) 얻었다.

제조한 일차 알콜 화합물 21.9g(0.15몰)과 트리에틸아민 20g(0.2몰)을 정제된 테트라히드로퓨란 30g에 녹여 500ml 플라스크에 넣고 메타크릴로일클로라이드 18g(0.17몰)을 적하 깔대기를 이용하여 천천히 떨어뜨린 후 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응 완결 후 반응 중 생성된 아민염을 유리 필터를 이용하여 제거하고 관크로마토그래피법을 이용하여 하기 화학식 11의 아세탈기를 갖는 메타크릴레이트 단량체(FW=214.26)를 22.2g(수율 69%) 얻었다.

[화학식 11]



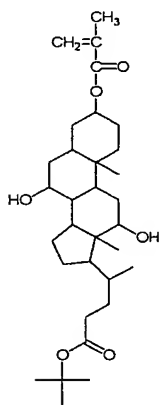
(실시예 2) 스테로이드 유도체를 갖는 비닐 단량체의 합성

t-부틸콜릭산(FW=464.69)의 제조는 대한민국 특허 공개 2000-56472 호에 보

고된 바에 따라 제조하였다. 다음으로 t-부틸콜릭산 79.0g(0.17몰)과 트리에틸아민 20g(0.2몰)을 정제된 테트라히드로퓨란 30g에 녹여 1000ml 플라스크에 넣고 메타크릴로일클로라이드 18g(0.17몰)을 적하 깔대기를 이용하여 천천히 떨어뜨린 후 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응 완결 후 반응 중 생성된 아민염을 유리 필터를 이용하여 제거하고 관크로마토그래피법을 이용하여 화학식 12의 화합물(FW=532.77)을 57.1g(수율 63%) 얻었다.

화학식 12의 화합물 50g(0.094몰)을 메틸렌 클로라이드 200ml에 녹여 플라스크에 넣고 얼음조(bath)를 이용하여 0℃를 유지한 상태에서 트리플루오르아세트산 150ml를 적하 깔대기를 이용하여 천천히 적하시킨 후 0℃에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 완결 후 탄산수소나트륨 수용액을 중화시키고 메틸렌클로라이드와 물을 이용하여 반응물을 추출하고 관크로마토그래피법을 이용하여 화학식 13의 스테로이드 유도체를 갖는 비닐 단량체(FW=476.66)를 34.9g(수율 78%)을 얻었다.

[화학식 12]



CC(=O)OCC(C)C12C(C)C(C)C(C1)C(C(C2)O)C(C)C(C)C3C(C)C(C)C(C3)OC(=O)C=C

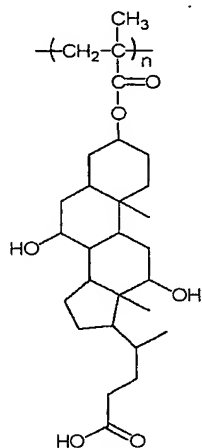
상기 실시예 1에서 얻은 화학식 11의 단량체 5g(0.023몰)을 테트라히드로퓨란 30g에 녹이고 라디칼 중합개시제로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 10몰% 첨가하여 중합용 앰플에 넣고 진공 하에 60℃에서 6시간 중합시켰다. 중합 후 반응물을 석유 에테르에 침전시켜 회수한 후 40℃에서 6시간 동안 감압건조하여 화학식 14의 중합체 3.3g(수율 67%)을 얻었다.

CC(C)(C)C1OC(COC(=O)C(C)C)OC1

42-23

상기 실시예 2에서 얻은 화학식 13의 단량체 5g(0.0105몰)을 테트라히드로푸란 30g에 녹이고 라디칼 개시제로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 10몰% 사용하여 중합용 앰플에 넣고 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 화학식 15의 중합체 3.55g(수율 71%)을 얻었다.

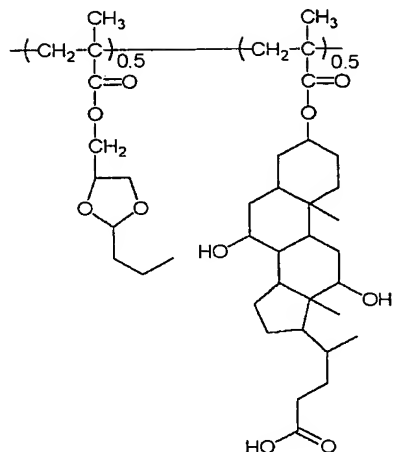
[화학식 15]



(실시예 5) 이원 공중합체의 제조

실시예 1에서 얻은 화학식 11의 단량체 3.5g(0.016몰)과 실시예 2에서 얻은 화학식 13의 단량체 7.63g(0.016몰)을 테트라히드로푸란 50g에 녹이고 라디칼 중합 개시제로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 10몰% 사용하여 중합용 앰플에 넣고 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 화학식 16의 중합체 8.79g(수율 79%)을 얻었다.

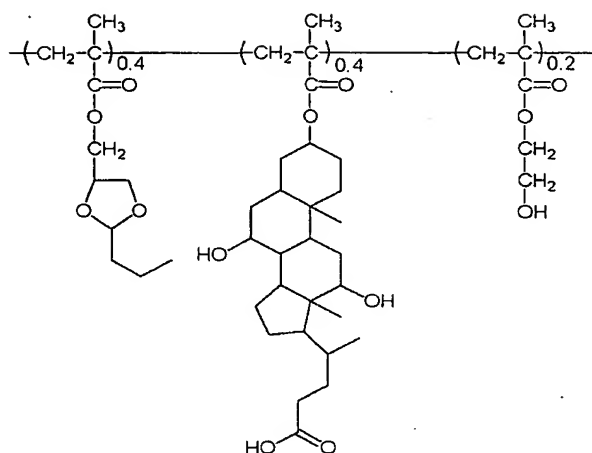
[화학식 16]



(실시예 6)

실시에 1에서 얻은 화학식 11의 단량체 3.5g(0.016몰)과 실시예 2에서 얻은 화학식 13의 단량체 7.63g(0.016몰)과 2-히드록시에틸메타크릴레이트 1.04g(0.008몰)을 테트라히드로퓨란 50g에 녹이고 라디칼 중합개시제로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 10몰% 사용하여 중합용 앰플에 넣고 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 화학식 17의 중합체 8.15g(수율 67%)을 얻었다.

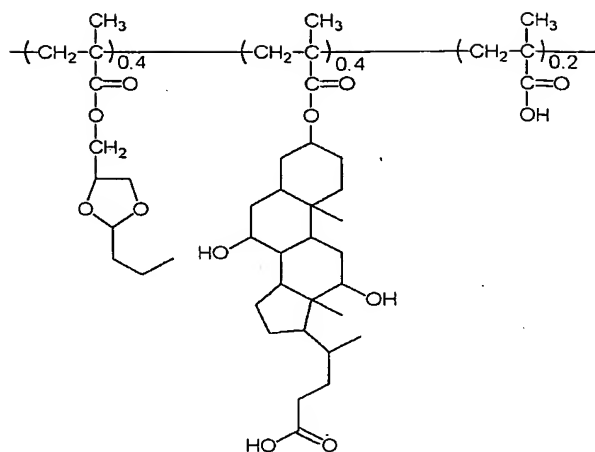
[화학식 17]



(실시예 7) 삼원 공중합체의 제조

실시예 1에서 얻은 화학식 11의 단량체 3.5g(0.016몰)과 실시예 2에서 얻은 화학식 13의 단량체 7.63g(0.016몰)과 메타크릴산 0.69g(0.008몰)을 테트라히드로퓨란 50g에 녹이고 라디칼 중합개시제로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 10몰% 사용하여 중합용 앰플에 넣고 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 화학식 18의 중합체 7.56g(수율 64%)을 얻었다.

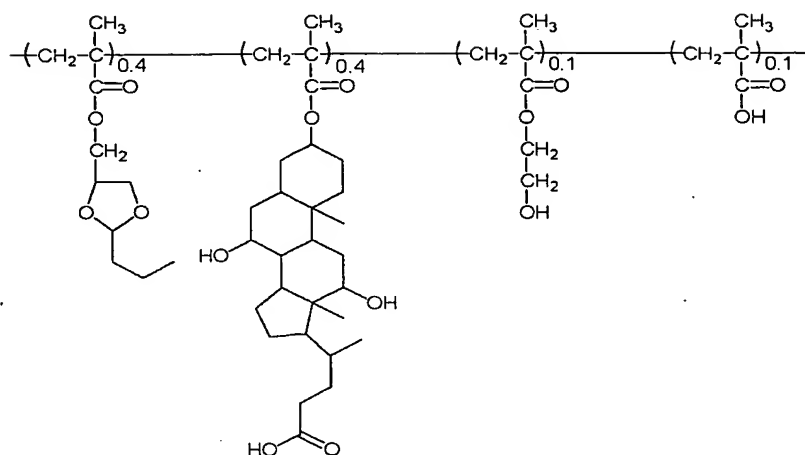
[화학식 18]



(실시예 8) 사원 공중합체의 제조

실시예 1에서 얻은 화학식 11의 단량체 3.5g(0.016몰)과 실시예 2에서 얻은 화학식 13의 단량체 7.63g(0.016몰)과 2-히드록시에틸메타크릴레이트 0.52g(0.004몰)과 메타크릴산 0.344g(0.004몰)을 테트라히드로푸란 50g에 녹이고 라디칼 중합 개시제로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 10몰% 사용하여 중합용 앰플에 넣고 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 화학식 19의 중합체 8.52g(수율 71%)을 얻었다.

[화학식 19]



(실시예 9)

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 3에서 제조한 화학식 14의 화합물 0.06g과 실시예 4에서 제조한 화학식 15 화합물 0.14g과 광산 발생제인 트레피닐술 포늄트리플레이트 0.004g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.2g에 용해시킨 다음 0.2 μ m 주사기 필터로 두 번 여과하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

(실시예 10)

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 5에서 제조한 화학식 16의 화합물 0.02g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

(실시예 11)

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 6에서 제조한 화학식 17의 화합물

0.02g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

(실시예 12)

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 7에서 제조한 화학식 18의 화합물 0.02g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

(실시예 13)

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 8에서 제조한 화학식 19의 화합물 0.02g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

(적용예 1)

실리콘 웨이퍼에 헥사메틸디실라잔 용액을 떨어뜨린 후, 1,500rpm 회전수로 30초간 스핀 도포하고 110℃ 열판에서 90초간 열처리하여 실리콘 웨이퍼를 전처리 하였다. 이어서, 상기 실시예 9의 포토레지스 조성물을 전처리한 실리콘 웨이퍼에 떨어뜨린 후, 2000rpm 회전수로 60초간 스핀 도포하고, 110℃ 열판에서 90초간 전 열처리하여 두께 0.39 μ m의 박막을 제조하였다. 형성된 박막에 자외선 노광 장치를 이용하여 30mJ/cm²의 노광량을 조사한 뒤 110℃ 열판에서 90초간 후열처리하였다. 후열처리한 웨이퍼를 현상액인 2.38 중량% 농도의 테트라메틸 수산화 암모늄 수용액에 90초간 침지하여 해상도 0.5 μ m(0.5 μ m 폭의 패턴)의 네가티브 화상을 얻었다.

(적용예 2)

상기 실시예 10의 포토레지스트 조성물을 이용한 것을 제외하고는 상기 적용예 1과 동일하게 실시하여 해상도 $0.4\mu\text{m}$ 의 네가티브 화상을 얻었다.

(적용예 3)

상기 실시예 11의 포토레지스트 조성물을 이용하고, 노광량을 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 변경한 것을 제외하고는 상기 적용예 1과 동일하게 실시하여 해상도 $0.4\mu\text{m}$ 의 네가티브 화상을 얻었다.

(적용예 4)

상기 실시예 12의 포토레지스트 조성물을 이용한 것을 제외하고는 상기 적용예 1과 동일하게 실시하여 해상도 $0.4\mu\text{m}$ 의 네가티브 화상을 얻었다.

(적용예 5)

상기 실시예 13의 포토레지스트 조성물을 이용한 것을 제외하고는 상기 적용예 1과 동일하게 실시하여 해상도 $0.4\mu\text{m}$ 의 네가티브 화상을 얻었다.

【발명의 효과】

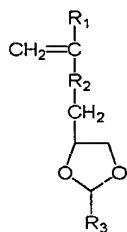
본 발명의 중합체를 이용하여 포토레지스트 조성물을 제조하는 경우, 가교 밀도가 커서 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해도의 차가 매우 커서 감도가 우수한 네가티브 패턴을 얻을 수 있다. 또한 기존의 네가티브 포토레지스트와는 달리 현상시 부풀음 현상이 없어 패턴 모양이 우수한 고해상도의 패턴을 얻을 수 있다.

【특허청구범위】

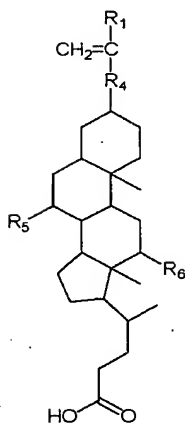
【청구항 1】

하기 화학식 2 또는 3의 화학중폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체.

[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 2 내지 3에서,

R_1 은 H 또는 CH_3 이며,

R_2 는 $(R)_a(CH_2)_\beta R'$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_y R'$ (여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO

또는 OCO₂이고, R'은 O, CO₂ 또는 OCO₂이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이

고, m은 1 또는 2이고, y는 1 내지 5임)이고,

R_3 는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

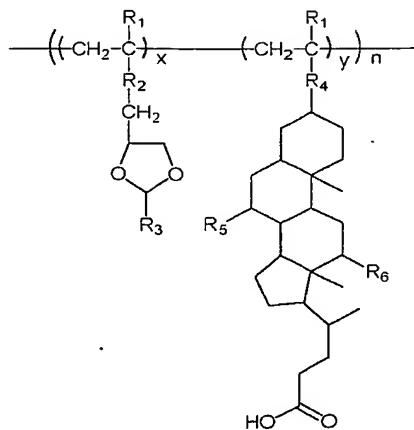
R_4 는 $(R)_a(CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_yR^+$ (여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또는 OCO₂이고, R^+ 은 알킬기이고, a는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, y는 1 내지 5)이며,

R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH이다.)

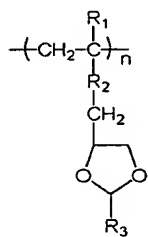
【청구항 2】

하기 화학식 1, 4 내지 8로부터 선택되는 화학중폭형 네가티브 포토레지스트 중합체.

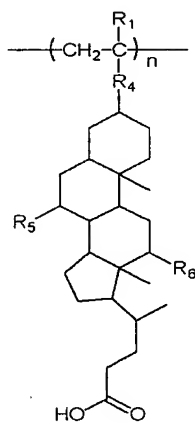
[화학식 1]



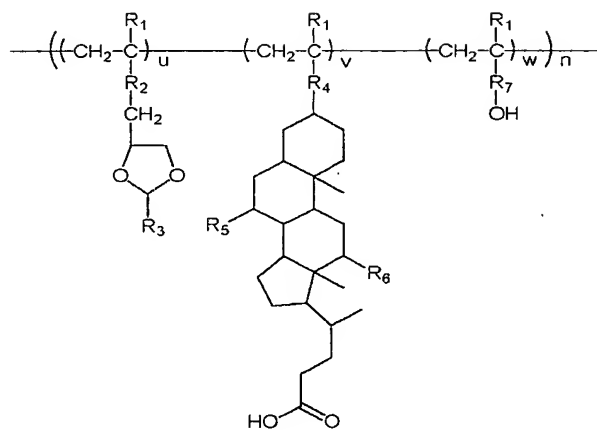
[화학식 4]



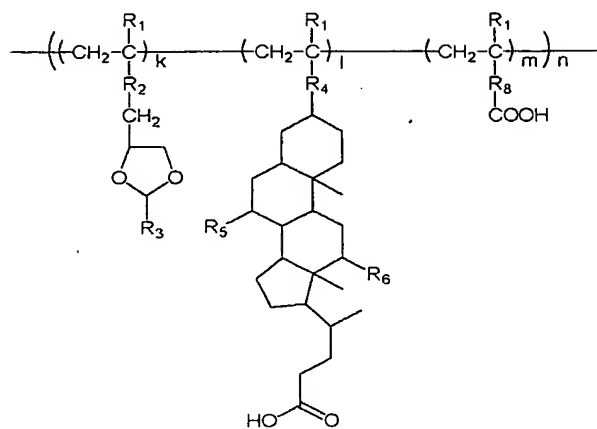
[화학식 5]



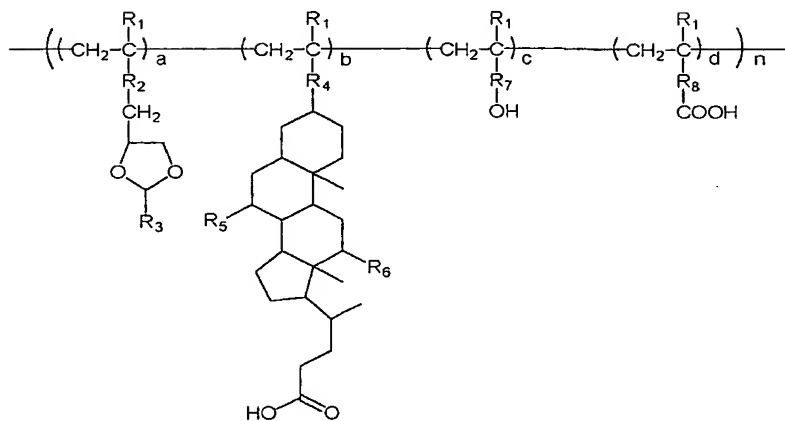
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 화학식 1, 4 내지 8에서,

R_1 은 H 또는 CH_3 이며,

R_2 는 $(R)_a(CH_2)_\beta R'$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_y R'$ (여기에서, R은 CO, CO_2 , O, OCO 또는 OCO_2 이고, R' 은 O, CO_2 또는 OCO_2 이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5임)이고,

R_3 는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

R_4 는 $(R)_a(CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_yR^+$ (여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또는 OCO₂이고, R^+ 은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5)이며,

R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH이며,

R_7 및 R_8 는 서로 동일하거나 독립적으로 $(R)_a(CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_yR^+$ (여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또는 OCO₂이고, R^+ 은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5)이며,

x와 y는 각 단량체의 몰비율이며, x와 y는 각각 0.1 내지 0.9의 값을 가지며, x+y는 1이고,

u, v 및 w는 각 단량체의 몰비율이며, u는 0.1 내지 0.9, v는 0.1 내지 0.9, w는 0.01 내지 0.5, u+v+w는 1이고,

k, l 및 m은 각 단량체의 몰비율이며, k는 0.1 내지 0.9, l은 0.1 내지 0.9, m은 0.01 내지 0.5이고, k + l + m은 1이고,

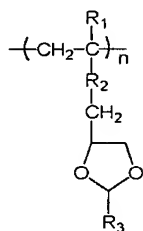
a, b, c 및 d는 각 단량체의 몰비율이며, a는 0.1 내지 0.9, b는 0.1 내지 0.9, c는 0.01 내지 0.5, d는 0.01 내지 0.5이고, a + b + c + d는 1이며,

n은 각 고분자의 중합도로서 2~100000의 값을 갖는다.)

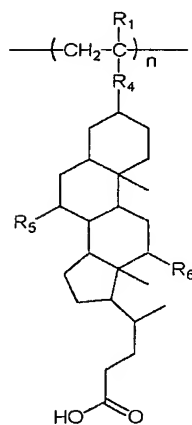
【청구항 3】

하기 화학식 4의 호모 중합체, 하기 화학식 5의 호모 중합체 또는 이들의 블랜드 및 광산 발생제를 포함하는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물.

[화학식 4]



[화학식 5]



(상기 화학식 4 내지 5에서,

R₁은 H 또는 CH₃이며,

R₂는 (R)_a(CH₂)_pR' 또는 (R)_a((CH₂)_mO)_yR'(여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또

는 OCO_2 이고, R' 은 0, CO_2 또는 OCO_2 이고, α 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m 은 1 또는 2이고, γ 는 1 내지 5임)이고,

R_3 는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

R_4 는 $(R)_\alpha (\text{CH}_2)_\beta$ 또는 $(R)_\alpha ((\text{CH}_2)_m \text{O})_\gamma R^+$ (여기에서, R 은 CO , CO_2 , 0, OCO 또는 OCO_2 이고, R^+ 은 알킬기이고, α 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m 은 1 또는 2이고, γ 는 1 내지 5)이며,

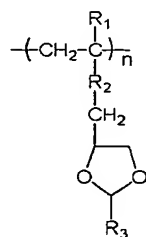
R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH이며,

n 은 고분자 중합도로서 2~100000의 값을 갖는다.)

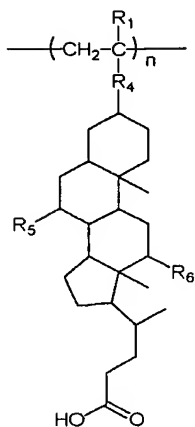
【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 하기 화학식 4의 호모 중합체 및 하기 화학식 5의 호모 중합체의 블렌드를 포함하는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물.

[화학식 4]



[화학식 5]



(상기 화학식 4 내지 5에서,

R_1 은 H 또는 CH_3 이며,

R_2 는 $(R)_\alpha (CH_2)_\beta R'$ 또는 $(R)_\alpha ((CH_2)_m O)_\gamma R'$ (여기에서, R은 CO, CO_2 , O, OCO 또는 OCO_2 이고, R' 은 O, CO_2 또는 OCO_2 이고, α 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, γ 는 1 내지 5임)이고,

R_3 는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

R_4 는 $(R)_\alpha (CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_\alpha ((CH_2)_m O)_\gamma R^+$ (여기에서, R은 CO, CO_2 , O, OCO 또는 OCO_2 이고, R^+ 은 알킬기이고, α 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, γ 는 1 내지 5)이며,

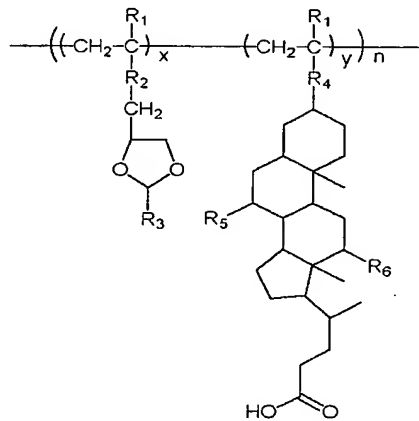
R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH이며,

n 은 고분자 중합도로서 2~100000의 값을 갖는다.)

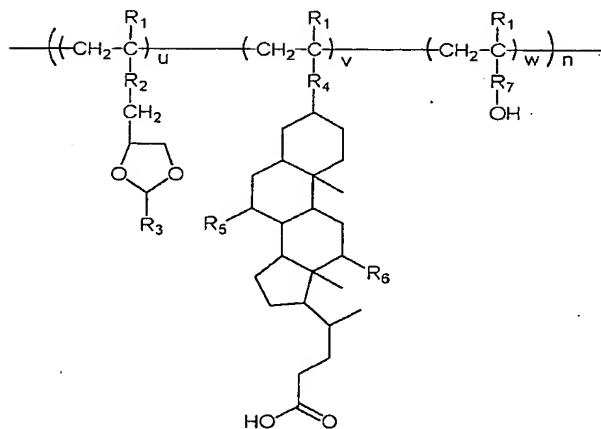
【청구항 5】

하기 화학식 1의 공중합체, 하기 화학식 6의 공중합체, 하기 화학식 7의 공중합체 및 하기 화학식 8의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 중합체 및 광산 발생제를 포함하는 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물.

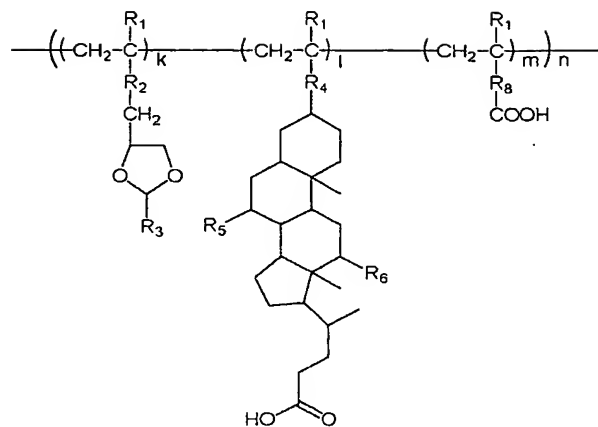
[화학식 1]



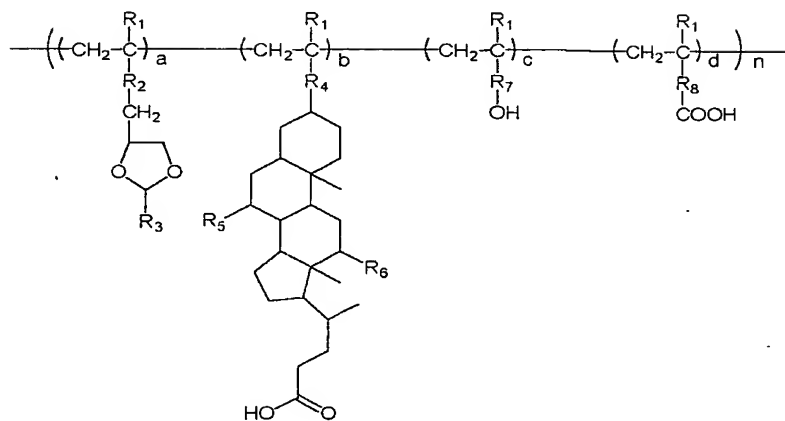
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 화학식 1, 4 내지 8에서,

R_1 은 H 또는 CH_3 이며,

R_2 는 $(R)_a (CH_2)_\beta R'$ 또는 $(R)_a ((CH_2)_m O)_y R'$ (여기에서, R은 CO, CO_2 , O, OCO 또

는 OCO_2 이고, R' 은 O, CO_2 또는 OCO_2 이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고,

m은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5임)이고,

R_3 는 탄소수 1 내지 5인 포화 알킬, 불포화 알킬, 방향족, 에테르, 카르보닐, 아민 또는 알콜기이고,

R_4 는 $(R)_a(CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_yR^+$ (여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또는 OCO₂이고, R^+ 은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5)이며,

R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 독립적으로 H 또는 OH이며,

R_7 및 R_8 는 서로 동일하거나 독립적으로 $(R)_a(CH_2)_\beta$ 또는 $(R)_a((CH_2)_mO)_yR^+$ (여기에서, R은 CO, CO₂, O, OCO 또는 OCO₂이고, R^+ 은 알킬기이고, a 는 0 또는 1이며, β 는 0 내지 5이고, m은 1 또는 2이고, y 는 1 내지 5)이며,

x와 y는 각 단량체의 몰비율이며, x와 y는 각각 0.1 내지 0.9의 값을 가지며, x+y는 1이고,

u, v 및 w는 각 단량체의 몰비율이며, u는 0.1 내지 0.9, v는 0.1 내지 0.9, w는 0.01 내지 0.5, u+v+w는 1이고,

k, l 및 m은 각 단량체의 몰비율이며, k는 0.1 내지 0.9, l은 0.1 내지 0.9, m은 0.01 내지 0.5이고, k + l + m은 1이고,

a, b, c 및 d는 각 단량체의 몰비율이며, a는 0.1 내지 0.9, b는 0.1 내지 0.9, c는 0.01 내지 0.5, d는 0.01 내지 0.5이고, a + b + c + d는 1이며,

n은 각 고분자의 중합도로서 2~100000의 값을 갖는다.)

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물은 상기 중합체를 10 내지 20 중량%로 포함하고, 상기 광산 발생제를 0.2 내지 1 중량% 포함하는 것인 화학증폭형 네가티브 포토레지스트 조성물.

【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.04.26
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	김은진
【대리인코드】	9-1998-000134-0
【포괄위임등록번호】	2000-041944-2
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2001-0017601
【출원일자】	2001.04.03
【발명의 명칭】	화학증폭형 네가티브 포토레지스트용 단량체, 중합체 및 포토 레지스트 조성물
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-01-0075224-83
【접수일자】	2001.04.03
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다. 대리인 김은진 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원

1020010017601

출력 일자: 2002/2/22

【첨부서류】

1. 보정내용을 증명하는 서류_1통[상세한설명]

【보정대상항목】 식별번호 100

【보정방법】 정정

【보정내용】

t-부틸콜릭산(FW=464.69)의 제조는 대한민국 특허 공개 2000-59422 호에 보고된 바에 따라 제조하였다. 다음으로 t-부틸콜릭산 79.0g(0.17몰)과 트리에틸아민 20g(0.2몰)을 정제된 테트라히드로퓨란 30g에 녹여 1000ml 플라스크에 넣고 메타크릴로일클로라이드 18g(0.17몰)을 적하 깔대기를 이용하여 천천히 떨어뜨린 후 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 반응 완결 후 반응 중 생성된 아민염을 유리 필터를 이용하여 제거하고 관크로마토그래피법을 이용하여 화학식 12의 화합물(FW=532.77)을 57.1g(수율 63%) 얻었다.

【보정대상항목】 식별번호 133

【보정방법】 정정

【보정내용】

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 5에서 제조한 화학식 16의 화합물 0.2g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 135

【보정방법】 정정

【보정내용】

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 6에서 제조한 화학식 17의 화합물 0.2g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 137

【보정방법】 정정

【보정내용】

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 7에서 제조한 화학식 18의 화합물 0.2g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 139

【보정방법】 정정

【보정내용】

원자외선이 차단된 실험실에서 실시예 8에서 제조한 화학식 19의 화합물 0.2g을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.